天名精化学成分的分离与鉴定

四恩铭¹,陈洁¹,李琴单¹,陈露¹,刘露兰¹,晏英^{1,*} (1.贵州医科大学 药学院,贵州省化学合成药物研发利用工程技术研究中心,贵阳 550004; 2.贵州医科大学 医药卫生管理学院,贵阳 550025)

摘 要:为研究天名精($Carpesium\ faberi$)植物的化学成分。该研究采用硅胶柱层析、 $Rp-C_{18}$ 柱层析及制备型高效液相色谱仪(HPLC)等手段对其进行分离和纯化,通过理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果表明:从天名精全草乙酸乙酯部位浸膏中分离得到11个单体化合物,分别鉴定为 4α , 10α -二羟基- $1\beta(H)$, $5\beta(H)$ -11(13)-烯-8,12-愈创木酚(1)、吐叶醇(2)、(R)-4-((2S,4S)-2,4-二羟基-2,6,6-三甲基环己基)丁基-3-烯-2-酮(3)、carpespene F(4)、4-((1R,2S)-3,3-二甲基-2-(3-氧代丁基)环丁基)正戊基-4-烯-1-乙酸叶醇酯(5)、carpespene I(6)、 4β , 10β -二羟基- $5\alpha(H)$ -1,11(13)-二烯- 8α ,12-愈创木酚(7)、木犀草素(8)、(+)-丁香脂素-0- β -0-葡萄糖苷(9)、2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基 β -0-吡喃葡萄糖苷(10)、山奈酚 3-0- β -0-葡萄糖苷(11)。其中,化合物1为新化合物,化合物1、1、10、10、11、11、11 、其中,化合物12、12、13、13、13、14、14、15、14、15 、14、15 、15

关键词: 天名精, 化学成分, 分离纯化, 结构鉴定, 新化合物

中图分类号: Q946 文献标识码: A

Separation and identification of chemical constituents of Carpesium faberi

Feng Enming¹, Chen Jie¹, Li Qindan¹, ChenLu¹, Liu Lulan¹, Yan Ying^{1,2*}
(1. Engineering Technology Research Center for Chemical Drug R & D, College of Phammacy, Guizhou Medical University, Guiyang 55004, China; 2. College of Medicine and Health Adminisration, Guichou Medical University, Guiyang 550025, China)

Abstract: To study the chemical constituents of *Carpesium faberi*. The compounds were separated and purified by silica gel column chromatography, Rp-C₁₈ column chromatography and preparative high performance liquid chromatography (HPLC), and their structures were identified by physicochemical properties and spectral data. The results were as follows: Eleven monomer compounds were isolated from the extract of *C. faberi* whole grass ethyl acetate and identified as 4α , 10α -dihydroxy- 1β (H), 5β (H)-guai-11-(13)-en-8, 12-olide (1), vomifoliol (2), (*R*)-4-((2*S*,4*S*)-2,4-dihydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexylidene)but-3-en-2-one (3), carpespene F(4), 4-((1*R*,2*S*)-3,3-dimethyl-2-(3-oxobutyl)cyclobutyl)pent-4-en-1-yl acetate (5), carpespene I (6), 4β , 10α -Dihydroxy- 5α (H)-1,11(13)-guaidien- 8α ,12-olide (7), luteolin (8), (+)-syringaresinol-O- β -D-g lucopyranoside (9), 2-Methoxy-4-(2-propenyl)-phenyl- β -D-glucopyranoside (10), kaempferol 3-O- β -D-glucopyranoside (11). Compound 5 was a new compound, compounds 1, 4, 6 and 7 were guaiane-type sesquiterpenoids, and compounds 9 and 11 were isolated from this plant for the first time. The research results provide a theoretical basis for the chemical composition of *C. faberi*. **Key words:** *Carpesium faberi*, chemical composition, separation and purification technology,

structural identification, new compound 天名精,菊科天名精属(Carpesium faberi),全世界约有21种,大部分分布于亚洲,在

基金项目: 国家自然科学基金(31760089); 贵州医科大学学术新苗(19NSP083)。

第一作者: 冯恩铭 (1999—),硕士研究生,主要从事天然产物化学的研究,(E-mail)1249846104@qq.com。

^{*}通信作者: 晏英,博士,副教授,主要从事天然产物化学的研究,(E-mail)WY 70@163.com;

我国西南地区分布较为广泛,少数分布于欧亚大陆。天名精的根、茎、叶均可入药,具有清热解毒、活血化瘀、祛风杀虫等功效,为民间常用中草药(陈洁等,2023)。天名精药用历史悠久,资源丰富,极具开发前景,《神农本草经》记载:"味甘,寒","主淤血,血瘕欲死,下血,止血,利小便"并列为上品。20世纪50年代就有学者对天名精化学成分进行研究,迄今为止,已从天名精植物中分离出277个化合物,其结构涵盖萜类、黄酮、酚类及甾体等多个类别,充分展现其化学成分的复杂性和多样性,其化学成分中的倍半萜被认为是主要活性成分(董彐倩等,2020)。药理学研究表明,天名精中提取的单体化合物展现出抗肿瘤、抗疟疾、抗炎及抗菌等多重生物活性(Qian et al., 2020; Kleczek et al., 2021; Yuan et al., 2021; Wajs-Bonikowska et al., 2021)。在临床实践中,天名精被用于治疗带状疱疹、流行性腮腺炎、口腔炎症、三叉神经痛及多种皮肤病、肝炎乃至毒蛇咬伤等(陈迪路等,2020)。由此可见,天名精属植物具有广泛的应用前景。

该植物中倍半萜成分研究已相对完善和成熟,而非倍半萜成分研究相对较少,其他化学成分仍需进一步开发和利用。为了探索天名精的化学成分,更好利用天名精这一药用植物,进一步阐明其化学成分和药理药效基础,本研究对天名精全草乙酸乙酯部位进行研究,从中分离出11个单体化合物,其中化合物5为新化合物,化合物1、4、6、7为愈创木型倍半萜,化合物9、11为首次从该植物中分离得到。本研究结果为天名精化学成分的研究和药物开发利用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 植物来源

贵州天名精样品采自贵州省凯里市,经过鉴定为贵州天名精(Carpesium faberi),凭证标本(TMJ201909)保存于贵州医科大学药学实验室。

1.1.2 主要试剂与仪器

N-1300 型旋转蒸发仪 (东京理化器械独资工厂); C₁₈ 反相硅胶 (日本 YMC 公司); Agilent 1260 型高效液相色谱仪(美国安捷伦科技公司); Phenomenex Luna C18 色谱柱(250 mm ×4.6mm, 5μm) (美国 Phenomenex 公司); Bruker AV-600 MHz 核磁共振仪(TMS 内标, 德国 Bruker 公司); UV-2700 型紫外可见分光光度计(岛津仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 化合物的提取与分离

将天名精 30 kg 粉碎后,采用 95%乙醇进行三次回流提取,以确保有效成分充分溶出,得出粗浸膏,将所得浸膏置于通风橱内自然挥发至无乙醇残留,再用乙酸乙酯萃取,得浸膏约 1.4 kg。利用硅胶柱层析技术,以石油醚和乙酸乙酯(比例从 50:1 渐变至 0:1)作为梯度洗脱溶剂进行梯度洗脱,将浸膏细分为十个组分,分别编号为 Fr1 至 Fr10。

将 Fr5-1 至 Fr5-8 组分中的 Fr5-2,采用反相柱色谱法,以甲醇-水混合液(浓度从 20% 递增至 100%)为流动相,进行了分离,共获得 16 个亚流分,依序命名为 Fr5-2A 至 Fr5-2P。再将其中一个亚流分 Fr5-2D,采用凝胶柱色谱技术,在纯甲醇溶剂中进一步细分,得到了 5个新的亚流分,命名为 Fr2D-1 至 Fr2D-5。将 Fr2D-4 经过正相硅胶柱色谱(溶剂比例由石油醚:二氯甲烷 = 20:1 逐渐变化至 0:1)处理后,结合制备型薄层色谱技术,最终分离得出化合物 $\mathbf{5}$ (7.5 mg)。

在进一步纯化过程中,Fr7-2 组分首先通过反相柱层析技术(甲醇-水比例由 10%逐渐增加至 50%),分作五个亚馏分(Fr7-2-1 至 Fr7-2-5)。同理,将其中关键部分 Fr7-2-3,采用硅胶柱层析法,溶剂体系从石油醚:乙酸乙酯 = 5:1 逐步变化至纯乙酸乙酯,再次细分为五个新的亚馏分(Fr7-2-3a 至 Fr7-2-3e)。将 Fr7-2-3c 通过优化后的制备型 HPLC 分离条件(30%甲醇-水为流动相,流速控制在 2.5 m·min⁻¹),根据保留时间的差异(分别为 18.2 min、24 min、30 min),分离得到化合物 1(17.2 mg)、化合物 2(3.2 mg)及化合物 3(5.7 mg)。Fr7-4 组分在制备型 HPLC 上以 28%甲醇-水为流动相,流速维持 2.5 m·min⁻¹,通过精确控制,在保留时间 32 min 时分离得到化合物 4(9.2 mg)。而 Fr7-5 组分则在更高浓度的甲醇-水(55%)作为流动相的条件下,同样以 2.5 m·min⁻¹流速进行分离,于保留时间 26 min 和 30 min 处分离得到化合物 6(10.6 mg)与化合物 7(4.2 mg)。Fr7-6 组分则在浓度的甲醇-水(52%)

作为流动相的条件下,同样以 2.5 m·min^{-1} 流速进行分离,于保留时间 30 min 和 35 min 处分离得到化合物 **8**(6.4 mg),化合物 **9**(10.3 mg)。Fr7-9 组分则在浓度的甲醇-水(40%)作为流动相的条件下,同样以 2.5 m·min^{-1} 流速进行分离,于保留时间 52 min 处分离得到化合物 10(9.2 mg),Fr7-12 组分则在浓度的甲醇-水(45%)作为流动相的条件下,同样以 2.5 m·min^{-1} 流速进行分离,于保留时间 36 min 处分离得到化合物 11(5.8 mg)。

2 结果与分析

化合物 1-11 的结构式见图 1。

化合物 1 白色晶体。ESI-MS m/z: 267.1 [M+H]⁺,分子式: $C_{15}H_{22}O_{4}$ 。¹H-HMR (600 Hz, CD₃COCD₃) δ 为 2.01 (1H, ddd, J = 9.0, 8.8, 4.8 Hz, 1-H), 1.83 (1H, ddd, J = 14.8, 6.2, 4.8 Hz, H-2a), 1.57 (1H, m, H-2b), 1.64, 1.54 (2H, m, H-3), 1.61 (1H, m, H-5), 2.08, 1.19 (2H, ddd, J = 12.8, 4.2, 2.1 Hz, H-6), 2.58 (1H, ddddd, J = 12.3, 10.7, 3.4, 3.4, 4.0 Hz, H-7), 4.34 (1H, brdd, J = 10.7, 10.7 Hz, H-8), 2.41, 2.01 (2H, dd, J = 14.0, 1.7 Hz, H-9), 5.99, 5.53 (2H, d, J = 3.4 Hz, H-13), 1.30 (3H, s, H-14), 1.12 (3H, s, H-15); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ 为 53.1 (C-1), 24.5 (C-2), 41.8 (C-3), 80.2 (C-4), 50.9 (C-5), 30.7 (C-6), 51.8 (C-7), 80.2 (C-8), 49.7 (C-9), 73.1 (C-10), 142.5 (C-11), 170.5 (C-12), 117.9 (C-13), 25.1 (C-14), 22.8 (C-15)。 以上数据与文献 (Kim et al., 2002) 报道一致,故鉴定化合物 1 为 4α , 10α -二羟基-1 β (H), 5β (H)-11(13)-烯-8, 12-愈创木酚。

化合物 2 无色油状物。ESI-MS m/z: 247.1 [M+Na]⁺,分子式: $C_{13}H_{20}O_{3}$ 。¹H-HMR (600 Hz, CDCl₃) δ 为2.45, 2.24 (1H each, d, J = 17.0 Hz, 2-Ha, Hb), 5.91 (1H, brs, H-4), 5.79 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7), 5.85(1H, dd, J = 5.1 Hz, H-8), 1.30 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.02 (3H, s, H-11), 1.08 (3H, s, H-12), 1.90 (3H, br.s, H-13); ¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 为41.1 (C-1), 49.7 (C-2), 198.1 (C-3), 126.8 (C-4), 162.9 (C-5), 79.0 (C-6), 135.7 (C-7), 129.0 (C-8), 68.0 (C-9), 23.7 (C-10), 22.9 (C-11), 24.0 (C-12), 18.9 (C-13)。以上数据与文献(Zhang et al., 2000)报道一致,故鉴定化合物2为吐叶醇。

化合物 3 无定型粉末。ESI-MS m/z: 247.1 [M+Na]⁺,分子式: $C_{13}H_{20}O_{3}$ 。¹H-HMR (600 Hz, CDCl₃) δ 为 1.98 (2H, m, H-2), 4.30 (1H, m, H-3), 1.91, 2.20 (2H, m, H-4), 5.97 (1H, s, H-8), 2.25 (3H, s, H-10), 1.10 (3H, s, H-11), 1.39 (3H, s, H-12), 1.41 (3H, s, H-13); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 为 35.9 (C-1), 48.7 (C-2), 63.9 (C-3), 48.7 (C-4), 72.4 (C-5), 118.7 (C-6), 199.1 (C-7), 100.1 (C-8), 209.4 (C-9), 27.1 (C-10), 29.1 (C-11), 31.9 (C-12), 30.9 (C-13)。以上数据与文献(DellaGreca et al., 2004)报道一致,故鉴定化合物 3 为(R)-4-((R)-4-(R)-2, 4-二羟基-2,6,6-三甲基环己基)丁基-3-烯-2-酮。

化合物 4 白色无定型粉末。ESI-MS m/z: 271.4 [M+Na]+,分子式: $C_{15}H_{20}O_{3}$ 。¹H-HMR (600 Hz, CDCl₃) δ 为2.54 (1H, m, H-1), 1.94, 1.74 (2H, m, H-2), 1.82, 1.66 (2H, m, H-3), 1.55 (H, ddd, J = 13.2, 10.6, 2.9 Hz, H-5), 2.48, 1.42 (2H, m, J = 6.7, 3.7 Hz, H-6), 2.48 (1H, m, H-7), 4.72 (1H, ddt, J = 9.9, 3.8, 1.9 Hz, H-8), 5.84 (1H, dq, J = 3.1 Hz, H-9), 6.19, 5.50 (2H, d, J = 3.3 Hz, H-13), 1.82 (3H, m, J = 1.5 Hz, H-14), 1.23 (3H, m, H-15)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 为 45.9 (C-1), 25.1 (C-2), 41.8 (C-3), 80.0 (C-4), 52.3 (C-5), 31.3 (C-6), 47.0 (C-7), 82.3 (C-8), 126.1 (C-9), 141.3 (C-10), 139.9 (C-11), 170.6 (C-12), 119.4 (C-13), 21.55 (C-14), 24.1 (C-15)。以上数据与文献(Yan et al., 2023)报道一致,故鉴定化合物 4 为 carpespene F。

化合物 5 无色油状物; $[\alpha]_D^{23.5}$ + 36.78 (c 0.12, MeOH), UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) 195 (2.87) nm; HR-ESI-MS 给出分子离子峰 m/z: 303.1936 [M + H]⁺ (Calcd. For $C_{17}H_{29}O_3$ 303.1936),结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 推测该化合物的分子式为 $C_{17}H_{28}O_3$,不饱和度为 4。 ¹H-NMR 谱(表 1)中显示存在 2 个烯氢质子信号 δ_H 4.75 (brs, 1H, H-15), 4.71 (s, 1H, H-15)及 2 个连氧亚甲基氢质子信号 δ_H 4.05 (t, J=6.7 Hz, 2H, H-12);还存在 2 个脂肪族次甲基氢质子信号 δ_H 1.86 (dt, J=9.6, 7.6 Hz, 1H, H-5), 2.35 (t, J=9.1 Hz, 1H, H-8)和 10 个脂肪族亚甲基氢质子信号 δ_H 2.32 (m, 2H, H-3),1.61 (q, J=7.7 Hz, 2H, H-4),1.77 (dd, J=10.4, 8.5 Hz, 1H, H-7) & 1.40 (t, J=10.2 Hz, 1H, H-7), 2.01 (t, J=7.8 Hz, 2H, H-10), 1.75 (m, 2H, H-11);此外,还有 12 个甲基氢质子信号 δ_H 2.12 (s, 3H, H-1),1.036 (s, 3H, H-13),1.043 (s, 3H, H-14),2.05 (s, 3H, H-17)。在 ¹³C-NMR 谱和 HSQC 谱中显示有 17 个碳,其中包括 1 个酮羰基碳,1 个酯羰基碳和 1 个脂肪族季碳。在 HMBC 谱中 H-14 与 C-13,C-5,C-6,C-7 相关,H-1 与 C-2,C-3 相关,

H-15 与 C-8,C-9,C-10 相关,H-12 和 H-17 同时与 C-16 相关。 1 H- 1 H COSY 谱中 H-11 同时与 H-10,H-12 相关;从 H-3 出发依次可以依次找到 H-4,H-5,H-8,H-7,得到如图 2中粗实线所示 2 个自旋耦合体系。NOESY 谱中 H-5 与 H-13 相关,H-8 与 H-14 相关,证明 H-13 和 H-5 处于分子同侧(α -朝向),H-14 处于分子另一侧(β -朝向)。根据 H-5 和 H-8之间的耦合常数 $^{3}J_{5,8}$ = 9.6 Hz 以及 H-14 与 H-8之间的 NOESY 相关信号推断二者处于分子同侧(β -朝向)。至此,该化合物的相对构型确定为如图 3 所示。将化合物 5 命名为4-((1R,2S)-3,3-二甲基-2-(3-氧代丁基)环丁基)正戊基-4-烯-1-乙酸叶醇酯。 1 H-NMR 和 1 C-NMR 的光谱数据如表 1 所示,命名为 4-((1R,2S)-3,3-二甲基-2-(3-氧代丁基)环丁基)正戊基-4-烯-1-乙酸叶醇酯。

化合物 6 白色无定型粉末。ESI-MS m/z: 435.1 [M+Na]+,分子式: $C_{21}H_{32}O_{8}$ 。 ¹H-HMR (600 Hz, CDCl₃) δ 为 5.73 (1H, s, H-2), 2.42 (1H, dd, J = 8.6, 17.6 Hz, H-3), 1.86, 1.72 (2H, m, H-4), 1.70 (1H, m, H-5), 2.15, 1.43 (2H, m, H-6), 2.66 (1H, m, H-7), 4.88 (1H, d, J = 9.8 Hz, H-8), 1.93 (2H, m, H-9), 2.16 (1H, m, H-11), 1.19 (3H, d, H-13), 1.22 (3H, s, H-14), 1.79 (3H, s, H-15), 4.43 (H, d, H-1'), 3.25 (1H, m, H-2'), 3.52 (1H, m, H-3'), 3.59 (1H, m, H-4'), 3.30 (1H, m, H-5'), 3.76 (1H, m, H-6')。 ¹³ C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 为 140.1 (C-1), 126.3 (C-2), 46.1 (C-3), 25.0 (C-4), 50.7 (C-5), 29.1 (C-6), 39.7 (C-7), 82.1 (C-8), 37.9 (C-9), 87.4 (C-10), 44.4 (C-11), 180.2 (C-12), 10.6 (C-13), 21.7 (C-14), 21.7 (C-15), 98.0 (C-1'), 73.3 (C-2'), 76.4 (C-3'), 69.5 (C-4'), 75.4 (C-5'), 61.6 (C-6')。以上数据与文献(Yan et al., 2023)报道一致,故鉴定化合物 6 为 carpespene I。

化合物 7 白色晶体。ESI-MS m/z: 309.3 [M+H]⁺,分子式: C₂₁H₃₂O₈。¹H-HMR (600 Hz, CDCl₃) δ 为 5.88 (1H, t, J = 2.3 Hz, H-2), 2.50 (1H, m, H-3a), 2.31 (1H, dd, J = 17.2, 3.2 Hz, H-3b), 2.35 (1H, dd, J = 12.6, 3.2 H, H-5), 2.21 (1H, dt, J = 12.6, 3.5 Hz, H-6a), 1.06 (1H, q, J = 12.3 Hz, H-6b), 2.65 (1H, m, H-7), 3.97 (1H, t, J = 10.5 Hz, H-8), 2.50 (1H, m, H-9a), 2.07 (1H, dd, J = 14.3, 11.3 Hz, H-9b), 6.16, 5.46 (2H, d, J = 3.3 Hz, H-12), 1.45 (3H, s, H-14), 1.39 (3H, s, H-15), 1.99 (1H, s, 4-OH), 1.95 (1H, s, 10-OH)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 为 154.2 (C-1), 124.6 (C-2), 45.3 (C-3), 82.7 (C-4), 56.4 (C-5), 31.1 (C-6), 50.3 (C-7), 79.5 (C-8), 47.3 (C-9), 71.3 (C-10), 140.4 (C-11), 114.4 (C-12), 170.1 (C-13), 32.4 (C-14), 22.6 (C-15)。以上数据与文献(Kim et al., 2002)报道一致,故鉴定化合物 7 为 4β , 10β -二羟基-5 α (H)-1,11(13)-二烯-8 α ,12-愈创木酚。

化合物 8 黄色固体。ESI-MS m/z: 286.1 [M+H]+, 分子式: $C_{15}H_{10}O_{6}$ 。 1 H-HMR (600 Hz, DMSO- d_{6}) δ 为 6.62 (1H, s, H-3), 12.95 (1H, s, H-5), 6.16 (1H, d, J = 1.9 Hz, H-6), 6.42 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 7.38 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-2'), 6.87 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5'), 7.40 (1H, dd, J = 8.1, 2.2 Hz, H-6')。 13 C-NMR (150 MHz, DMSO- d_{6}) δ 为 163.8 (C-2), 102.7 (C-3), 181.5 (C-4), 161.4 (C-5), 98.9 (C-6), 164.5 (C-7), 93.8 (C-8), 157.3 (C-9), 103.5 (C-10), 118.9 (C-1'), 113.2 (C-2'), 145.8 (C-3'), 150.0 (C-4'), 116.0 (C-5'), 121.3 (C-6'),以上数据与文献(陈封政等,2008)报道一致,故鉴定化合物 8 为木犀草素。

化合物 9 浅黄色粉末。ESI-MS m/z: 603.2 [M+Na]⁺,分子式: $C_{28}H_{36}O_{13}$ 。¹H-HMR (600 Hz, CD₃OD) δ 为 6.61 (2H, s, H-2), 3.81 (6H, s, 3-OCH₃), 3.81 (6H, s, 5-OCH₃), 6.61 (2H, s, H-6), 4.72 (1H, d, J = 4.0 Hz, H-7), 3.08 (2H, m, H-8), 6.67 (2H, s, H-2'), 3.79 (6H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (6H, s, 5'-OCH₃), 6.67 (2H, s, H-6'), 4.67 (1H, d, J = 4.4 Hz, H-7'), 3.08 (2H, m, H-8'), 4.23 (2H, m, H-9'a), 3.86 (2H, m, H-9'b), 4.82 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1"), 3.36 – 3.44 (3H, m, H-2"), 3.36 – 3.44 (3H, m, H-3"), 3.36 – 3.44 (3H, m, H-4"), 3.15 (1H, m, H-5"), 3.73 (1H, dd, J = 12.0, 2.4 Hz, H-6"a), 3.61 (1H, dd, J = 12.0, 5.2 Hz, H-6"b)。 ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ 为 133.2 (C-1), 104.9 (C-2), 149.5 (C-3), 56.9 (3-OCH₃), 136.3 (C-4), 149.5 (C-5), 56.9 (5'-OCH₃), 104.9 (C-6), 87.3 (C-7), 55.9 (C-8), 73.0 (C-9), 139.7 (C-1'), 104.5 (C-2'), 154.5 (C-3'), 57.2 (3'-OCH₃), 135.6 (C-4'), 154.5 (C-5'), 57.2 (5'-OCH₃), 104.5 (C-6'), 104.5 (C-7'), 55.6 (C-8'), 73.0 (C-9'), 105.4 (C-1"), 75.8 (C-2'), 78.5 (C-3"), 71.4 (C-4"), 77.9 (C-5"), 62.7 (C-6")。以上数据与文献(宋志宏等,2000)报道一致,故鉴定化合物 9 为(+)-丁香脂素-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 10 白色无定型粉末。ESI-MS m/z: 327.1 [M+H]⁺,分子式: $C_{16}H_{22}O_{7}$ 。 ¹H-HMR (600 Hz, CD₃OD) δ 为 6.81 (1H, s, H-2), 7.07 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.71 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-6), 3.32 (2H, d, J = 6.7 Hz, H-7), 5.94 (1H, m, H-8), 5.04 (1H, dd, J = 17.0, 2.2 Hz, H-9), 4.84 (3H, s, H-1'), 3.83 (3H, s, H-7')。 ¹³ C-NMR (150 MHz, CD₃OD) δ 为 146.3 (C-1), 150.8 (C-2), 114.1 (C-3), 136.4 (C-4), 122.1 (C-5), 118.2 (C-6), 40.7 (C-7), 139.0 (C-8), 115.8 (C-9), 103.0

(C-1'), 74.9 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.3 (C-4'), 77.8 (C-5'), 62.5 (C-6'), 56.7(C-7')。以上数据与文献(刘艳等,2024)报道一致,故鉴定化合物 **10** 为 2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯基 β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 11 黄色固体。ESI-MS m/z: 471.1 [M+Na]⁺,分子式: C₂₁H₂₀O₁₁。¹H-HMR (600 Hz, DMSO- d_6) δ 为 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.42 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.45 (1H, d, J = 7.3 Hz, H-1'), 8.03 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-2'), 6.87 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-3'), 6.87 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-5'), 8.03 (2H, d, J = 8.9 Hz, H-6'), 2.90 (1H, m, H-1"), 2.90 (1H, m, H-2"), 2.90 (1H, m, 3"), 2.90 (1H, m, 4"), 3.57 (1H, m, 5"), 3.57 (1H, m, 6"), 10.40 (2H, s, 7', 4'-OH), 12.60 (1H, s, 5-OH)。 13 C-NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ 为 156.2 (C-2), 133.2 (C-3), 177.5 (C-4), 104.0 (C-4a), 161.2 (C-5), 98.7 (C-6), 164.3 (C-7), 93.7 (C-8), 156.4 (C-8a), 120.9 (C-1'), 130.9 (C-2'), 115.1 (C-3'), 160.0 (C-4'), 115.1 (C-5'), 130.9 (C-6'), 100.9 (C-1"), 74.2 (C-2"), 77.5 (C-3"), 69.9 (C-4"), 76.4 (C-5"), 60.9 (C-6")。以上数据与文献(Kishore et al., 2003)报道一致,故鉴定化合物 11 为山奈酚 3-O- β -D-葡萄糖苷。

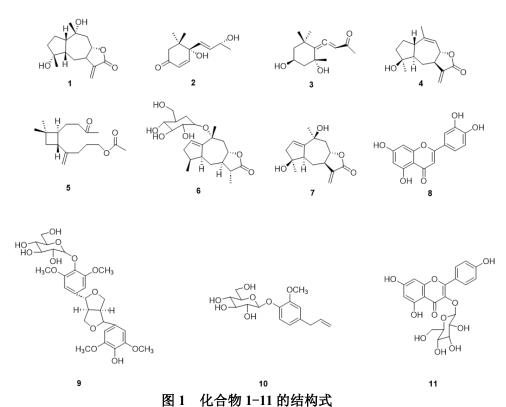


Fig.1 Structural formulas of compounds 1-11

表 1 化合物 5 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR、¹H-¹H COSY、HMBC 光谱数据(600/150 MHz, CDCl₃)

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR、 ¹H-¹H COSY、HMBC spectral data of Compound 5 (600/150 MHz, CDCl₃)

Compound 5 (600/150 MHz, CDCl ₃)					
编号 No.	$\delta_{ m C}$	$\delta_{\mathrm{H}} (J \mathrm{in} \mathrm{Hz})$	¹ H- ¹ H COSY	HMBC	
1	30.1	2.12 (s, 3H)		C-2, C-3	
2	209.1				
3	42.2	2.32 (m, 2H)	H-4		
4	24.8	1.61 (q, J = 7.7 Hz, 1H)	H-5		
5	48.0	1.86 (dt, J = 9.6, 7.6 Hz, 1H)	H-8		
6	33.7				
7	40.0	1.77 (dd, J = 10.4, 8.5 Hz, 1H)			
		1.40 (t, J = 10.2 Hz, 1H)			
8	41.5	2.35 (t, J = 9.1 Hz, 1H)	H-7		
9	151.6				
10	30.9	2.01 (t, J = 7.8 Hz, 2H)			
11	26.9	1.75 (m, 2H)	H-10, H-12		

12	64.4	4.05 (t, J = 6.7 Hz, 2H)	C-16
13	22.5	1.036 (s, 3H)	
14	31.2	1.043 (s, 3H)	C-13, C-5, C-6, C-7
15	107.5	4.75 (brs, 1H) 4.71 (s, 1H)	C-8, C-9, C-10
16	171.4		
17	21.2	2.05 (s, 3H)	C-16

图 2 化合物 5 主要的 ¹H-¹H COSY 和 HMBC 相关信号 Fig.2 Key ¹H-¹H COSY, HMBC correlated signals of Compound **5**

图 3 化合物 5 的 NOESY 相关信号 Fig.3 NOESY correlated signals of Compound 5

3 讨论与结论

天名精为药用植物,在我国西南地区分布比较广泛,具有良好的应用前景。目前,对天 名精的倍半萜成分研究相对较多,而对非倍半萜成分的研究相对较少。

本研究以现代色谱分离技术和波谱鉴定技术从天名精全草提取物中得到 11 个化合物,其中化合物 5 为新化合物,化合物 1、4、6、7 为愈创木型倍半萜,化合物 9、11 为首次从该植物中分离得到。

结合前人研究和文献资料发现 carpespene F(化合物 4)可抑制生物膜的形成; 4β , 10β -二羟基- 5α (H)-1,11(13)-二烯- 8α ,12-愈创木酚(化合物 7)具有抗结肠癌的抗癌活性(陈迪路等,2020);化合物 4 及化合物 7 存在着较好的生物活性。新化合物 4-((1R,2S)-3,3-二甲基-2-(3-氧代丁基)环丁基)正戊基-4-烯-1-乙酸叶醇酯(化合物 5)为链状结构,含有乙酰氧基官能团。乙酰氧基是常见的保护基,可参与酯化反应,常用于药物和高级化学品的制备,在有机合成和药物化学中具有一定作用。同时,含有乙酰氧基的化合物展现出潜在的生物活性,例如 2-乙酰氧基-5-乙酰氨基苯甲酸,其镇痛与抗炎效果强于对乙酰氨基酚(蒲其松等,2003)。因此,本研究对天名精全草非倍半萜类的成分发现,丰富了天名精的化合物库,对天名精化学成分及药理活性进行研究具有一定意义。

参考文献:

CHEN DL, LI X, ZHOU XJ, et al., 2020. Research progress on sesquiterpenes and its

- pharmacological activities in genus *Carpesium* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 45(1): 37-51. [陈迪路,李玄,周小江等,2020. 天名精属植物的倍半萜类成分及其药理活性研究进展 [J]. 中国中药杂志,45(1): 37-51.]
- CHEN J, WANG D, ZHANG X, et al., 2023. Isolation and identification of chemical constituents of ethyl acetate extract from whole grass *Carpesium faberi* [J]. Journal of Guizhou Medical University, 48(9): 1026-1031. [陈洁,王丹,张雄,等,2023.贵州天名精全草中乙酸乙酯 部位化学成分的分离鉴定 [J].贵州医科大学学报,48(9): 1026-1031.]
- CHEN ZF, XIANG QX, LI SH, et al., 2008. Chemical constituents in the leaves of *Alsophila spinulosa* [J]. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 28(6): 1246-1249. [陈封政, 向清祥, 李书华, 等, 2008. 孑遗植物桫椤叶化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 28(6): 1246-1249.]
- DONG XQ, ZHANG ZY, et al., 2020. Research progress on chemical constituents and pharmacological effect of *Carpesium* L. plant [J]. Drug Evaluation Research, 43(5): 949-953. [董彐倩,张翟轶,等, 2020. 天名精属植物的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 43(5): 949-953.]
- DELLAGRECA M, DI MARINO C, ZARRELLI A, D'ABROSCA B, et al., 2004. Solation and phytotoxicity of *apocarotenoids* from *Chenopodium album* [J]. Natural Products, 67(9): 1492-5.
- KLECZEK N, MALARZ J, GIERLIKOWSKA B, et al., 2021. Germacranolides from *Carpesium divaricatum*: some new data on eytotoxie and anti-inflammatory activity [J]. Molecules, 26(15): 4644.
- KIM MR, KIM CS, HWANG KH, et al., 2002. Isolation and structures of guaianolides from *Carpesium macrocephalum* [J]. Journal of Natural Products, 65(4): 583.
- KISHORE PH, RDDDY MVB, GUNASEKAR D, et al., 2003. A new coumestan from *Tephrosia calophylla* [J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 51(2): 194-196.
- LIU Y, YAO JH, MEI Y, et al., 2024. Chemical consituents of *Rhodiola crenulata* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 55(9): 2875-2886. [刘艳, 尧俊涵, 梅瑀, 等, 2024. 红景天化学成分研究 [J]. 中草药, 55(9): 2875-2886.]
- PU QS, ZHANG X,CAO DY, et al., 2003. Synthesis of 2-acetoxy-5-acetamidobenzoic acid and study of the analgesic and ant-i inflammatoryeffects [J]. Chinese Journal of Modern Drug Application, 20(1): 9-11.[蒲其松,张翔,曹弟勇,等,2003. 2-乙酰氧基-5-乙酰氨基苯甲酸的合成及镇痛抗炎作用 [J]. 中国现代应用药学,20(1): 9-11.]
- QIAN QG, GONG LM, YANG SH, et al., 2020. Two new compounds from *Carpesium abrotanoides* [J]. Phytochem-istry Letters, 40: 5-9.
- SONG ZH, MO SH, CHEN Y, et al., 2000. Studies on Chemical Constituents of *Cistanche tubulosa* (*Schenk*) R. Wight [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 25(12): 24-26. [宋志宏, 莫少红, 陈燕, 等, 2000. 管花肉苁蓉化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 25(12): 24-26.]

- WAJS-BONIKOWSKA A, MALARZ J, SZOKA L, et al., 2021. Composition of essential oils from roots and aerial parts of *Carpesium cernuum* and their antibacterial and cytotoxic activities [J]. Molecules, 26: 1883.
- YUAN J, WEN X,KE CQ, et al., 2021. Tricarabrols A-C three anti-inflammatory sesquiterpene lactone trimers featu-ring a methylene-tethered linkage from *Carpesium faberi* [J]. Organic Chemistry Frontiers, 7: 1734 -1382.
- YAN Y, CHEN J, PENG MY, et al., 2023. Sesquiterpenes from *Carpesium faberi* triggered ROS-induced apoptosis and protective autophagy in hepatocellular carcinoma cells [J]. Phytochemistry, 214: 113805-113805.
- ZHANG QY, ZHAO YY, CHENG TM, CUI YX, LIU XH, et al., 2000. A new triterpenoid from *Stelmatocrypton khasianum* [J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2(2): 81-6.